

СЛОЖНЫЕ ОКСИДЫ $Ba_{1-x}Pr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$: КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Макарова А.Э., Волкова Н.Е., Черепанов В.А.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Сложные перовскитоподобные оксиды, в частности ферриты и кобальтиты редкоземельных и щелочноземельных металлов, занимают важное место в ряду перспективных материалов для создания катодов твердооксидных топливных элементов, сенсоров, кислородных мембран и катализаторов. Целью данной работы явилось установление областей гомогенности, изучение кристаллической структуры, кислородной нестехиометрии и физико-химических свойств сложных оксидов общего состава $Ba_{1-x}Pr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$.

Синтез образцов проводили по глицерин-нитратной технологии на воздухе. Заключительный отжиг проводили при 1100 °С на воздухе с промежуточными перетирами и с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Фазовый состав полученных оксидов определяли рентгенографически. Определение параметров элементарной ячейки осуществляли с использованием программы «*CelRef 4.0*», уточнение - методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «*FullProf 2008*». Кислородную нестехиометрию (δ) сложных оксидов $Ba_{1-x}Pr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ изучали методом термогравиметрического анализа (ТГА), как функцию температуры на воздухе. Абсолютное значение кислородного дефицита определяли методом йодометрического титрования. Общую электропроводность и коэффициент Зеебека (коэффициент термо-ЭДС) образцов определяли 4-х контактным методом в широком диапазоне температур на воздухе.

По данным РФА установлено, что образцы $Ba_{1-x}Pr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ на воздухе существуют в интервалах составов ($0.1 \leq x \leq 0.3$ и $0 \leq y \leq 0.5$); ($x=0.4$ и $0 \leq y \leq 0.3$); ($x=0.5$ и $0 \leq y \leq 0.25$). Рентгенограммы всех однофазных оксидов были проиндексированы в рамках кубической ячейки (*пр.гр. Pm3m*). Из рентгенографических данных для твердых растворов на основе $BaFeO_{3-\delta}$ рассчитаны параметры элементарной ячейки и координаты атомов. Показано, что замещение празеодима и кобальта в сложных оксидах на барий и железо соответственно приводит к увеличению параметра элементарной ячейки, что связано с размерными эффектами.

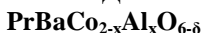
Показано, что индекс кислородной нестехиометрии (δ) увеличивается с ростом температуры и уменьшением содержания празеодима и железа в образцах. По результатам ТГА установлено, что обмен кисло-

родом между образцом и газовой фазой начинается при температурах выше 300-400 °С.

Максимальное значение общей электропроводности для образцов $\text{Ba}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ достигается при температуре около 300-400 °С. Коэффициент Зеебека положителен во всем исследуемом интервале температур, что свидетельствует о преимущественно дырочном типе проводимости.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-53-45010 ИНД_а.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СОСТАВА



Маршеня С.Н.⁽¹⁾, Сунцов А.Ю.⁽²⁾

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ Институт химии твердого тела УрО РАН
620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

В настоящее время сложные оксиды на основе двойных перовскитоподобных кобальтитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, где R – редкоземельный элемент или иттрий, рассматриваются как перспективные материалы для катодов твердоокисных топливных элементов и кислородпроводящих мембран [1,2]. Отличительной особенностью таких соединений являются высокие значения электронной и ионной проводимости, однако их практическое применение ограничивается несопоставимыми с электролитом коэффициентами термического расширения (КТР) и невысокой стабильностью. Введение допантов традиционно является одним из способов решения указанных проблем и позволяет расширить возможности практического использования соединений.

В настоящей работе были синтезированы твердые растворы состава $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{6-\delta}$, поскольку частичное замещение кобальта на алюминий может способствовать значительному уменьшению КТР относительно исходной матрицы. Синтез сложных оксидов проводили глицерин-нитратным методом из стехиометрической смеси оксидов Pr_6O_{11} , карбоната BaCO_3 и металлов Al и Co. Аттестацию фазового состава проводили методом рентгеновской порошковой дифракции. Анализ дифракционных спектров показал, что кобальтиты в пределах области гомогенности ($x \leq 0.1$) описываются в рамках тетрагональной структуры с пространственной группой $P4/mmm$. С использованием метода Ритвельда было показано, что с введением алюминия параметры эле-